

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/040980 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/90 //**
(A01N 43/90, 43:80)

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011884

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 2003 (25.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 915.3 8. November 2002 (08.11.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WACHTLER, Peter [DE/DE]; Scheiblerstr. 85, 47800 Krefeld (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, 42799 Leichlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROBICIDE SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: MIKROBIZIDE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to synergic antimicrobial mixtures containing 1,2-benzisothiazolinon (BIT) and tetramethyloacetylene diurea (BHF).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antimikrobielle, synergistisch wirksame Mischungen aus 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) und Tetramethyloacetylendiharnstoff (BHF).

WO 2004/040980 A1

Mikrobizide Mittel

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind neue Mischungen enthaltend 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD), Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Schutz von technischen Materialien und Produkten vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen sowie mikrobizide Mittel auf Basis dieser neuen Mischungen.

10 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) bzw. dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze sind seit langem in der Praxis verwendete Wirkstoffe zur Herstellung mikrobizid wirksamer Formulierungen. 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) zeichnet sich durch eine gute chemische und thermische Stabilität aus und verfügt grundsätzlich über eine breite antimikrobielle Wirkung (Bakterien, Pilze, Hefen). Allerdings ist die Wirkhöhe gegen bestimmte Bakterienarten nicht immer zufriedenstellend und die beobachtete Wirkgeschwindigkeit in manchen Fällen zur Vermeidung mikrobiologisch induzierter Materialschäden nicht ausreichend.

20 Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) ist ein bekannter Biozidwirkstoff auf Basis eines Formaldehydabspalters und ist bereits für die verschiedensten Anwendungen in der industriellen Konservierung (Klebstoffe, Anstrichmittel, Betonadditive etc.) verwendet worden. Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) verfügt über die für einen Formaldehydabspalter typischen günstigen Eigenschaften wie z.B. gute bakterizide Wirksamkeit, schnellen Wirkeintritt sowie Gasphasenaktivität. Allerdings sind aufgrund des limitierten Wirkspektrums von Formaldehydabspaltern (Schwerpunkt gegen Bakterien) in der Praxis zur Erzielung zufriedenstellender Ergebnisse in manchen Fällen Dosiermengen notwendig, die im Sinne einer sicheren und ökonomischen Verwendung verbesserungswürdig erscheinen.

30 Überraschenderweise wurden nun neue Mischungen auf Basis von 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) bzw. dessen Natrium, Kalium- oder Lithiumsalz und Tetramethylol-

acetylendiharnstoff (TMAD) gefunden, die die Nachteile der jeweiligen Einzelkomponenten in vorteilhafter Weise überwinden und somit zu einer Verbesserung des Standes der Technik beitragen.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft daher Mischungen die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) als wirksame Komponenten enthalten.

10 Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen eine starke Wirkung gegen Mikroorganismen auf und können zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen eingesetzt werden.

15 Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen überraschend dadurch aus, dass sie in spezifischen Mischungsverhältnissen eine unerwartet hohe, synergistische Wirkungssteigerung aufweisen. Daraus folgt, dass die zum Schutz technischer Produkte im Falle der erfindungsgemäßen Mischungen benötigten Konzentrationen, verglichen mit den nötigen Konzentrationen im Falle der jeweiligen Einzelwirkstoffe, herabgesetzt werden können. Dies ist unter ökonomischen, ökologischen und anwendungstechnischen Gesichtspunkten ausgesprochen vorteilhaft und 20 stellt einen Beitrag zur Erhöhung der Konservierungsqualität dar.

25 Bevorzugt können mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen funktionelle Flüssigkeiten und wasserhaltige technische Produkte, die anfällig sind gegen den Befall durch Mikroorganismen, konserviert werden.

Beispielhaft, jedoch ohne zu limitieren seien als mögliche Verwendungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen die folgenden technischen Materialien und Produkte genannt:

30

- Anstrichmittel, Farben, Putze und sonstige Beschichtungsmittel

- 3 -

- Stärke-lösungen, oder -slurries oder andere auf Basis von Stärke hergestellte Produkte wie z.B. Druckverdicker oder Stärkeleime
- Slurries anderer Rohstoffe wie Farbpigmente (z.B. Eisenoxidpigmente, Rußpigmente, Titandioxidpigmente) oder Slurries von Füllstoffen und Streichpigmenten wie Kaolin, Calciumcarbonat oder Talkum
- Bauchemische Produkte wie Betonadditive beispielsweise auf Basis von Melasse, Ligninsulfonaten oder Polyacrylaten, Bitumenemulsionen oder Fugendichtungsmassen
- Leime und Klebstoffe auf Basis der bekannten tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Rohstoffe
- Polymerdispersionen auf Basis von z.B Polyacrylat, Polystrolacrylat, Styrolbutadien, Polyvinylacetat u.a.
- Detergentien und Reinigungsmittel für den technischen und Haushaltsbedarf
- Mineralöle oder Mineralölprodukte (wie z.B. Dieselkraftstoffe)
- Kühlschmierstoffe zur Metallverarbeitung auf Basis von Mineralöl-haltigen, halbsynthetischen oder synthetischen Konzentraten
- Hilfsmittel für die Leder-, Textil- oder fotochemische Industrie
- Vor- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z.B bei der Farbstoffproduktion und -lagerung.
- Tinten oder Tuschen
- Wachs- und Tonemulsionen

Die erfindungsgemäßen Mischungen können zusätzlich einen oder mehrere weitere biozide Wirkstoffe enthalten. Als Mischungspartner seien die Verbindungen

25

Benzylhemiformal

Bronopol

Chlormethylisothiazolinon

p-Chlor-m-kresol

30

Dimethylolharnstoff

4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on

1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan
2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid
Ethylenglykolhemiformal
Ethylenglykol-bis-hemiformal
5 Glutaraldehyd
Iodpropargylbutylcarbamat
Methylisothiazolinon
N-Methyloolharnstoff
2-n-Octylisothiazolin-3-on
10 2- Phenoxyethanol
Phenoxypropanol
o-Phenyl-phenol
Quatäre Ammoniumsalze, wie z.B. N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid
Trimethylen-2-methylisothiazolinon-3-on
15 und ggf. weitere Stoffe genannt.

Die Mengen an 1,2- Benzisothiazolinon (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalzen und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) in den erfindungsgemäßen Mischungen können über einen weiten Bereich variieren. In solchen
20 Mischungen mit breiter antimikrobieller Wirkung, die zum Schutz funktioneller Flüssigkeiten und wasserhaltiger technischer Produkte dienen, liegt das Verhältnis von 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) zu Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) im Allgemeinen im Gewichtsverhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9, bevorzugt 5 : 1 bis 1: 5, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:5.

25 Die erfindungsgemäßen Mischungen können im Materialschutz zum Schutz technischer Materialien, insbesondere zum Schutz von wässrigen funktionellen Flüssigkeiten verwendet werden; sie sind wirksam gegen Bakterien, Schimmelpilze, Hefen sowie gegen Schleimorganismen. Beispielhaft, jedoch ohne zu limitieren seien die
30 folgenden Mikroorganismen genannt:

Alternaria wie Alternaria tenuis, Aspergillus wie Aspergillus niger, Chaetomium wie Chaetomium globosum, Fusarium wie Fusarium solani, Lentinus wie Lentinus tigrinus, Penicillium wie Penicillium glaucum;

5 Alcaligenes wie Alcaligenes faecalis, Bacillus wie Bacillus subtilis, Escherichia wie Escherichia coli, Pseudomonas wie Pseudomonas aeruginosa oder Pseudomonas fluorescens, Staphylococcus wie Staphylococcus aureus;

Candida wie Candida albicans, Geotrichum wie Geotrichum candidum, Rhodotorula wie Rhodotorula rubra.

10 Die erfindungsgemäßen Mischungen können hergestellt werden, indem man die Einzelkomponenten, gegebenenfalls unter Zugabe eines oder mehrerer Lösungsmittel und gegebenenfalls weiterer antimikrobiell wirksamer Verbindungen vermischt.

15 Die Applikation der erfindungsgemäßen Mischungen kann, in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften, entweder separat in Form einer Zudosierung der Einzelwirkstoffe erfolgen, wobei je nach vorliegendem Konservierungsproblem eine individuelle Einstellung des Konzentrationsverhältnisses vorgenommen werden kann, oder es kann eine Zudosierung der fertigen Mischung erfolgen. Dabei ist es auch möglich, die erfindungsgemäße Mischung zuvor in eine übliche Formulierung wie z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen, zu überführen.

25 Diese Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der erfindungsgemäßen Mischung oder darin enthaltenen Einzelwirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als 30 Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Alko-

hole, wie Butanol oder Glykole sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylmethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysat; als Dispergiermittel kommen z.B. Ligninsulfatblaugen in Frage.

Es können in den Formulierungen Haftmittel und Verdicker wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin mikrobizide Mittel auf Basis der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen, enthaltend mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

Die zum Schutz von technischen Materialien zu verwendenden mikrobiziden Mittel oder formulierten Konzentrate enthalten die Wirkstoffe 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD), gerechnet als Summe beider Wirkstoffe, in einer Konzentration von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%.

5

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen, der mikrobiellen Ausgangsbelastung sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge für eine bestimmte Anwendung kann vor dem Praxiseinsatz durch Testreihen im Labor ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischung, bezogen auf das zu schützende Material.

10

Gegen bestimmte, insbesondere praxisrelevante Keime wie z.B. *Pseudomonas fluorescens* oder *Pseudomonas aeruginosa* (siehe Beispiele 1 und 2), zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen durch synergistische Effekte aus, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

15

Der gefundene Synergismus der erfindungsgemäßen Mischungen lässt sich über folgenden mathematischen Ansatz ermitteln (vgl. F.C. Kull, P.C. Elisman, H.D. Sylwestrowicz and P.K. Mayer, *Appl. Microbiol.* 9, 538 (1961)):

20

$$\text{synergistischer Index (SI)} = \frac{Q_a}{Q_A} + \frac{Q_b}{Q_B}$$

mit

25

Q_a = Menge Komponente A in der Wirkstoffmischung, die den gewünschten Effekt, d.h. kein mikrobielles Wachstum, erzielt,

Q_A = Menge Komponente A, die allein eingesetzt, das Wachstum der Mikroorganismen unterdrückt,

5 Q_b = Menge Komponente B in der Wirkstoffmischung, die das Wachstum der Mikroorganismen unterdrückt,

und

10 Q_B = Menge Komponente B, die allein eingesetzt, das Wachstum der Mikroorganismen unterdrückt.

Ein synergistischer Index von $SI < 1$ zeigt für die Wirkstoffmischung einen synergistischen Effekt an.

15 Beispielhaft, ohne zu limitieren, wird anhand der nachfolgenden Berechnungen die synergistische Wirkungsverstärkung dokumentiert.

Beispiele**Beispiel 1**

5 Synergismus BIT / TMAD

Testkeim: *Pseudomonas fluorescens*

Die Angaben in Klammern geben das Gewichtsverhältnis der Wirkstoffe in den Mischungen an.

10 synergistischer Index (SI) =
$$\frac{Q_a}{Q_A} + \frac{Q_b}{Q_B}$$

A = BIT / B = TMAD

	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	SI
Mengenanteile der reinen Wirkstoffe, die das Wachstum unterdrücken (ppm)		
BIT	20	
TMAD	500	
Mengenanteile in den Wirkstoffmischungen, die das Wachstum unterdrücken (ppm)		
BIT / TMAD (9:1)	4,5 / 1	0,23
BIT / TMAD (8:2)	4 / 2	0,2
BIT / TMAD (7:3)	3,5 / 1	0,2
BIT / TMAD (6:4)	4,5 / 3	0,32
BIT / TMAD (5:5)	5 / 10 ^b	0,27
BIT / TMAD (4:6)	4 / 12	0,32
BIT / TMAD (3:7)	6 / 14	0,33
BIT / TMAD (2:8)	4 / 16	0,23
BIT / TMAD (1:9)	5 / 90	0,43

15 Die erfindungsgemäßen Kombinationen weisen eine ausgeprägte synergistische Wirkung auf.

- 10 -

Beispiel 2**Synergismus BIT / TMAD**5 Testkeim: *Pseudomonas aeruginosa*

Die Angaben in Klammern geben das Gewichtsverhältnis der Wirkstoffe in den Mischungen an.

10 synergistischer Index (SI) =
$$\frac{Q_a}{Q_A} + \frac{Q_b}{Q_B}$$

A = BIT / B = TMAD

	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SI
Mengenanteile der reinen Wirkstoffe, die das Wachstum unterdrücken (ppm)		
BIT	20	
TMAD	500	
Mengenanteile in den Wirkstoffmischungen, die das Wachstum unterdrücken (ppm)		
BIT / TMAD (9:1)	4,5 / 1	0,23
BIT / TMAD (8:2)	4 / 2	0,2
BIT / TMAD (7:3)	3,5 / 3	0,18
BIT / TMAD (6:4)	4,5 / 6	0,24
BIT / TMAD (5:5)	5 / 10	0,27
BIT / TMAD (4:6)	4 / 12 ^b	0,32
BIT / TMAD (3:7)	3 / 14	0,18
BIT / TMAD (2:8)	4 / 16	0,23
BIT / TMAD (1:9)	5 / 90	0,43

15 Die erfindungsgemäßen Kombinationen weisen eine ausgeprägte synergistische Wirkung auf.

Patentansprüche

1. Mischung biozider Wirkstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass sie Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) und 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalz enthält.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalz zu Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) 9 : 1 bis 1 : 9 beträgt.
3. Mikrobizides Mittel enthaltend eine Wirkstoffmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 und mindestens ein Hilfsmittel aus der Reihe der Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, Streckmittel, oberflächenaktiven Verbindungen und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen.
4. Verwendung einer Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen.
5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um wasserhaltige technische Produkte und wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten handelt.
6. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man die technischen Materialien mit einer Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 versetzt oder behandelt.

- 12 -

7. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Einzelkomponenten gegebenenfalls unter Zugabe von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, Streckmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und weiteren antimikrobiell wirksamen Verbindungen vermischt.
5
8. Technische Materialien enthaltend eine Wirkstoffmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 03/11884A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N43/90 // (A01N43/90, A01N43:80)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 245 153 A (BODE CHEMIE GMBH & CO) 2 October 2002 (2002-10-02) page 3 -page 4, line 30 example 3 ---	1-8
X	EP 1 249 166 A (BODE CHEMIE GMBH & CO) 16 October 2002 (2002-10-16) page 3 -page 4, line 30 example 3 ---	1-8
X	EP 1 161 867 A (CREANOVA INC) 12 December 2001 (2001-12-12) claims -----	1-8

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

26 January 2004

12/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No
PCT/EP 03/11884

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1245153	A 02-10-2002	DE	10112755 A1	02-10-2002
		EP	1249166 A1	16-10-2002
		EP	1245153 A2	02-10-2002
EP 1249166	A 16-10-2002	DE	10112755 A1	02-10-2002
		EP	1249166 A1	16-10-2002
		EP	1245153 A2	02-10-2002
EP 1161867	A 12-12-2001	US	6432433 B1	13-08-2002
		EP	1161867 A1	12-12-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen
PCT 03/11884

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N43/90 // (A01N43/90, A01N43:80)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 245 153 A (BODE CHEMIE GMBH & CO) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Seite 3 -Seite 4, Zeile 30 Beispiel 3 ---	1-8
X	EP 1 249 166 A (BODE CHEMIE GMBH & CO) 16. Oktober 2002 (2002-10-16) Seite 3 -Seite 4, Zeile 30 Beispiel 3 ---	1-8
X	EP 1 161 867 A (CREANOVA INC) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) Ansprüche -----	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung.
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

26. Januar 2004

12/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 03/11884

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1245153	A	02-10-2002	DE	10112755 A1		02-10-2002
			EP	1249166 A1		16-10-2002
			EP	1245153 A2		02-10-2002
EP 1249166	A	16-10-2002	DE	10112755 A1		02-10-2002
			EP	1249166 A1		16-10-2002
			EP	1245153 A2		02-10-2002
EP 1161867	A	12-12-2001	US	6432433 B1		13-08-2002
			EP	1161867 A1		12-12-2001